Beiträge

zur

Umlagerung von Acetylencarbinolen.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathemathisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

FRITZ KUENZY

aus BASEL

ÉDITIONS „ALSATIA" SAINT-LOUIS - 1930

Beiträge

zur

Umlagerung von Acetylencarbinolen.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathemathisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

FRITZ KUENZY

aus BASEL

ÉDITIONS „ALSATIA" SAINT-LOUIS - 1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, im Mai 1929.

sig.: Prof. Dr. G. Senn,
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

DEM ANDENKEN
MEINER LIEBEN ELTERN
GEWIDMET.

THEORETISCHER TEIL.

Einleitung.

Die Bildung von ungesättigten Aldehyden durch Umlagerung von Acetylencarbinolen, welche aus Ketonen mit Acetylen bei Gegenwart von Natrium oder Natriumamid entstehen, ist schon mehrfach durchgeführt worden. Ich erinnere an eine erste kurze Mitteilung in der Helv. Chim. Acta vom Jahre 1926 von Rupe und Kambli,[1]) dann an die Arbeit über den Cyclohexylidenacetaldehyd,[2]) an die Darstellung des Dimethyloctylenaldehyds[3]) und zweier Dimethylenhexylenaldehyde,[4]) ferner an die Arbeit über den Aldehyd aus Menthon, den 1-Methyl-4-isopropylcyclohexyliden-3-acethaldehyd.[5])

Mir wurde die Aufgabe gestellt, aus dem Fenchon, einem Isomeren des Camphers, das Acetylencarbinol darzustellen und die Umlagerung zum ungesättigten Aldehyd durchzuführen. Da diese Aufgabe auf Schwierigkeiten stiess, welche sich nicht beseitigen liessen, konnte sie nicht in der beabsichtigten Weise gelöst werden, denn der neue Aldehyd wurde stets nur in kleinen Mengen erhalten.

Als weitere Arbeit führe ich die von Dr. Ed. Kambli angefangene Arbeit über den aus Tetrahydrocarvon dargestellten Aldehyd zu Ende. Neben einigen Verbesserungen der bereits ausgearbeiteten Methoden war hauptsächlich die Reduktion des Aldehyds durchzuführen, sowie seine Konstitution aufzuklären. Nebenher sollten auch Versuche über die eventuelle Kondensationsmöglichkeit des Aldehyds durchgeführt werden.

Der zweite Teil meiner Arbeit befasst sich, ausgehend vom p-Methylcyclohexanon, mit der Durchführung der Acetylencarbinolsynthese und der Umlagerung zum Aldehyd. Auch hier sollte die Konstitution des gebildeten Aldehyds bewiesen werden.

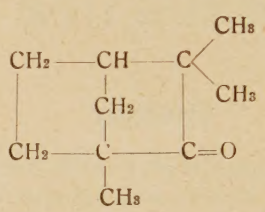
---

[1]) H. Rupe und Ed. Kambli, Helv. IX, 672 (1926).
[2]) H. Rupe und W. Messmer und E. Kambli, Helv. XI, 449 (1928).
[3]) H. Rupe und L. Giesler, Helv. XI, 656 (1928).
[4]) H. Rupe, A. Wirz und P. Lotter, Helv. XI, 965 (1928).
[5]) H. Rupe und A. Gassmann, Helv. XII, 193 (1929).

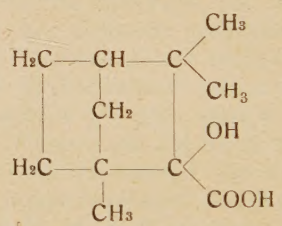
Ich schicke hier zuerst die theoretischen Erörterungen über die Versuche mit Fenchon voraus, während ich die beiden Arbeiten über Tetrahydrocarvon und p-Methylcyclohexanol zusammen bespreche.

Arbeiten mit Fenchon.

Das Ausgangsketon ist ein Isomeres des Camphers und ein sehr leicht zugänglicher Körper. Wenn wir uns seine Strukturformel vergegenwärtigen :



so scheint es unmöglich, dass hier, wie bei allen Acetylensynthesen mit Ketonen, zuerst eine Natriumverbindung entsteht, welche sich durch Umlagerung des Ketons in seine Enolform bildet. Bei dem Fenchon ist aber nach der obigen Formel die Bildung einer Enolform ausgeschlossen. Und dennoch gelang es schon Wallach[1]) mit Natrium in absolutem Aether, unter Ausschluss von Feuchtigkeit, und durch Einleiten von Kohlendioxyd eine Fenchoncarbonsäure von der Formel :

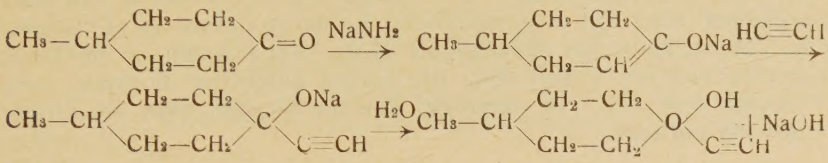


darzustellen. Wir haben es hier mit einer ganz analogen Synthese wie bei der Darstellung des Acetylencarbinols zu tun. Eine theoretische Erklärung über die Bildung der Fenchoncarbonsäure gibt Wallach nicht.

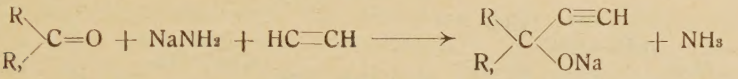
Ganz allgemein gilt in der organischen Chemie die Anschauung, dass alle Reaktionen, insbesondere Kondensationen und Additionen, welche mit Ketonen ausgeführt werden können, in der Weise verlaufen, dass das Keton in die Enolform übergeht und sodann eine Addition an die Doppelbindung zustande kommt. Ganz analog wird auch die Kuppelung von Diazoniumsalzen mit Phenolen in Gegen-

[1]) Wallach, Ann. 284, 329 und Ann. 300, 297.

wart von Alkali aufgefasst, indem hier eine Addition des Diazosalzes an die Doppelbindung des Benzols angenommen wird. Was nun die Einwirkung von Acetylen auf Ketone bei Gegenwart von Natrium oder Natriumamid betrifft, so wurde der Reaktionsverlauf dieser Synthese schon von Locquin und Sung[1]) in die einzelnen Phasen zerlegt. Für p-Methylcyclohexanon beispielsweise würde er folgendermassen zu formulieren sein :



Ebenso wäre auch die Formulierung eines Ketones aus der Fettreihe. Betrachtet man aber die Formel des Fenchons, welche vollkommen sicher ist, so sieht man, dass hier eine Enolbildung ausgeschlossen ist. Es bleibt also nichts anderes übrig, als eine direkte Addition an die Doppelbindung der Ketogruppe anzunehmen :



Es gelang uns wenigstens, wenn auch nur in sehr schlechten Ausbeuten, das Acetylencarbinol aus Fenchon darzustellen, indem wir, analog wie Wallach, in Gegenwart von Natrium in absolutem Aether mehrere Stunden Acetylen einleiteten. Das Reaktionsprodukt war jedoch nicht einheitlich, da sich neben unverändertem Keton und dem gewünschten Additionsprodukt noch Fenchylalkohole und Pinakone bildeten, die durch Einwirkung von Natrium auf Fenchon entstehen. Diese Eigenschaft des Fenchons, mit Natrium und besonders mit Natriumamid weitgehend verändert zu werden unter Bildung von pinakonartigen Verbindungen, ist allgemein bekannt. Der zu geringen Siedepunktsdifferenzen wegen, konnte eine Trennung durch Destillation nicht erreicht werden, weshalb wir den Acetylenalkohol über das Silbersalz isolieren mussten. Die Umlagerung in den Aldehyd mit Ameisensäure vollzog sich glatt. Die Ausbeuten an Acetylencarbinol waren aber so schlechte und die Reinigung über das Silbersalz zu kostspielig, so dass wir, nachdem wir mit Mühe einige Gramm erhalten hatten, von einer weiteren Untersuchung dieser Körper absahen. Das ändert aber nichts an der Tatsache, dass es uns doch gelang, die Synthese des tertiären Acetylencarbinols sowie die Darstellung eines Aldehydes durchzuführen, trotzdem es der Theorie nach niemals möglich schien.

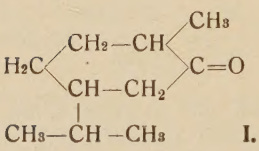
[1]) Bull. Soc. Chim. 35, 597 (1924). Es geht daraus hervor, dass man in der org. Chemie nicht allzusehr generalisieren darf.

Der Aldehyd konnte durch sein Semicarbazon charakterisiert werden. Leider genügte die Menge des Aldehydes nicht, um eine Polarisation durchzuführen. Sie wurde nur beim Acetylencarbinol ausgeführt; bei der D-Linie hatte der Winkel den geringen Wert von $-0{,}37^0$, im Gegensatz zum entsprechenden Wert beim Fenchon von $+29{,}35^0$. Immerhin eine bedeutende Verschiebung.

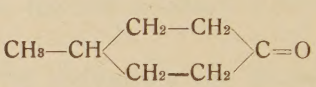
Durch die Bildung des Acetylencarbinols ist ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom am Kohlenstoffatom 2 gebildet worden. Bezeichnet man das asymmetrische Kohlenstoffatom im Fenchon mit + A, so kann das neugebildete B in zwei Formen, + oder — auftreten und wir haben dann die beiden möglichen Formen + A + B und + A — B; es unterliegt keinem Zweifel, dass die Form + A — B vorliegt.

Arbeiten mit Tetrahydrocarvon und p-Methylcyclohexanon.

Ausgangsketone.



I.

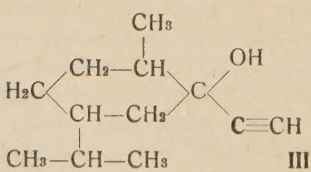


II.

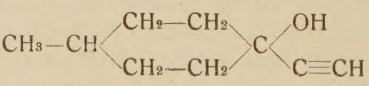
Zur Darstellung des Tetrahydrocarvons (Formel I) wurden dieselben Bedingungen eingehalten, wie sie Dr. Kambli[1]) ausgearbeitet hatte. Hydrierung des Carvons mit Nickelkatalysator und nachherige Behandlung mit Kaliumpermanganat und Beckmann'scher Lösung, zur Reinigung des Rohproduktes von Dihydrocarvon und Carvomenthol.

Als p-Methylcyclohexanon (Formel II) wurde das technische Präparat verwendet, wie es durch die Firma Poulenc & Frères in Paris dargestellt wird. Vor der Synthese wurde es jeweils über seine Bisulfitverbindung gereinigt.

Acetylencarbinole.



III.



IV.

[1]) Rupe und Kambli, Ann. 459, 210.

Durch Kambli[1]) wurde auch diese Synthese (Formel III) mit Tetrahydrocarvon durchgeführt, allein es galt für uns, dieses Ausgangsmaterial in grösseren Mengen darzustellen und dafür waren die Ausbeuten nach den früheren Verfahren ungenügend. Wir versuchten die Versuchsbedingungen in dem Sinne zu ändern, dass wir in absolutem Benzol und bei höherer Temperatur arbeiteten.[2]) Wir erreichten so die gewünschten Ausbeuten (85—90 %) und konnten Mengen bis zu 200 gr. miteinander verarbeiten. Im Gegensatz dazu wurde die Synthese des p-Methylcyclohexanon-Derivates in absolutem Aether und in der Kälte durchgeführt, weil die Reaktion bei diesem Keton unter den oben erwähnten Bedingungen viel zu heftig gewesen wäre.

Der Unterschied zwischen dem Siedepunkt des Tetrahydrocarvons (I)und dem entsprechenden Acetylencarbinol (III) beträgt kaum 15°, beim p-Methylcyclohexanon (II und IV) 14°. Diese Differenzen sind natürlich zu gering, um durch Destillation eine vollständige Trennung zu erreichen.

Einfach gestaltete sich die Trennung beim p-Methylcyclohexanon (II). Nach ein- bis zweistündigem Schütteln des rohen Acetylencarbinols mit Bisulfitlauge konnte das Ausgangsketon vollständig entfernt werden, weil das Methylhexanon sich leicht mit Bisulfit vereinigt.

Beim Derivat des Tetrahydrocarvons war diese Aufgabe schon schwieriger, da dieses keine Bisulfitverbindung gibt. K a m b l i hat das nicht in Reaktion getretene Keton in Form seines Semicarbazons aus dem Acetylencarbinol ausgeschieden. Allein bei den grossen Mengen, mit welchen wir zu arbeiten hatten, war das eine etwas zu kostspielige Sache. Wir erwogen daher die Möglichkeit, Ester des Acetylencarbinols darzustellen, welche leicht durch Destillation oder Kristallisation vom Ausgangsketon zu trennen wären. Der Acetylester besitzt nur einen Siedepunktsunterschied von 9—10° vom Acetylencarbinol, der Benzoylester zesetzte sich schon während der Destillation in Benzoesäure und einen Kohlenwasserstoff.

Wir suchten daher im Butyrylester den genügend grossen Siedepunktsintervall zu finden. Er betrug tatsächlich 30°, allein der Ester liess sich nie rein darstellen, da die Esterifizierung nicht quantitativ verläuft. Also war uns damit auch nicht gedient. Wir mussten deshalb wieder zum Semicarbazon greifen, indem wir ein Zehntel der berechneten Menge anwandten. Dies genügte, um Spuren des Ausgangsmaterials vom Carbinol zu trennen.

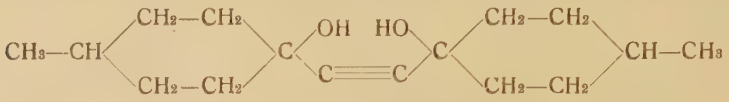
---

[1]) Rupe und Kambli, Ann. 459, 210.

[2]) Wurde auch bei der analogen Synthese mit Menthon, dem Isomeren des Tetrahydrocarvons von A. Gassmann durchgeführt (Rupe und Gassmann, Helv. XII, 193 (1928).

Zur Charakterisierung der Carbinole wurden die Silbersalze dargestellt. Sie sind ganz gefahrlos zu handhaben und verpuffen beim raschen Erhitzen in einer Flamme ohne heftigen Knall.

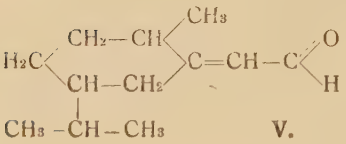
Bei der Darstellung des p-Methylcyclohexanons hat man es immer mit einer unangenehmen Nebenreaktion zu tun, die Glycolbildung, indem sich unter dem Einfluss der Natriumamides zwei Moleküle Acetylencarbinol zusammenlagern :



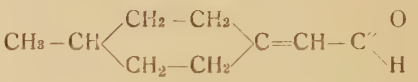
Durch Variieren der Versuchsbedingungen versuchten wir die Glycolbildung zu verringern. Wurde beispielsweise das Natriumamid weniger fein pulverisiert (in einer Reibschale), so blieb das Glycol fast gänzlich aus, doch waren dabei die Ausbeuten an Acetylencarbol sehr geringe. War umgekehrt die Glycolmenge sehr gross, so dass der Körper oft schon bei der Aufarbeitung auskristallisierte, so wurde beinahe kein Ausgangsketon mehr gefunden. Das Glycol wurde rein dargestellt und durch seinen Diacetylester charakterisiert.

Zur Reinigung der Acetylenalkohole für analytische und polarimetrische Zwecke wurden die entsprechenden Silbersalze mit Ammoniumrhodanidlösung zersetzt.

Umlagerung zu Aldehyden.



V.



VI.

Die Umlagrung der Acetylencarbinole führte ich mit der verdünnten Ameisensäure von 71 % (aus 5 Gewichtsteilen technischer, 87%-iger Ameisensäure und 1 Gewichtsteil Wasser) durch. Bei beiden Körpern setzte bald die spontane Reaktion ein, welche ohne äussere Wärmezufuhr eine Viertelstunde dauerte. Beide Aldehyde wurden durch ihre Semicarbazone und Oxime charakterisiert.

Es galt nun vor allem die Einheitlichkeit des Aledhydes aus Tetrahydrocarvon (V) festzustellen, da hier wenigstens zwei Isomere möglich waren :

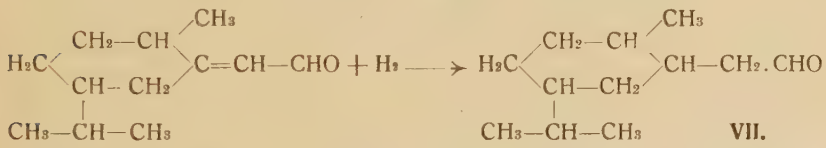
Durch fraktionierte Kristallisation des Semicarbazons konnte die Einheitlichkeit des Aldehydes bewiesen werden.

Beide Aldehyde (V und VI) geben die schöne Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure sowie mit Benzolsulfhydroxamsäure und Ferrichlorid (Angeli-Rimini). Als Lösungsmittel bei diesen Farbreaktionen wurde mit Vorteil Isopropylalkohol verwendet. Der gewöhnliche Aethylalkohol selbst liefert eine ganz deutliche Farbreaktion, weil er nie frei von Acetaldehyd ist, während sein höheres Homologes erst nach mehrtägigem Stehen eine merkliche Färbung zeigt.

Von der Spaltung der Aldehyd-Oxime wird noch unter dem Kapitel « Konstitutionsbestimmung » die Rede sein.

Reduktion der Aldehyde.

Die katalytische Reduktion des ungesättigten Aldehydes mit Wasserstoff und Nickel verläuft rasch und glatt beim *2*-Methyl-5-isopropyl-cyclohexylidenacetaldehyd aus Tetrahydrocarvon. Nachdem die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden ist, bleibt die Hydrierung stehen und liefert den gesättigten Aldehyd, den *2*-Methyl-5-isopropyl-cyclohexan-1-acetaldehyd (im Gegensatz zu dem isomeren Aldehyd aus Menthon von A. Gassmann,[1]) wo die Aldehydgruppe ebenfalls angegriffen wird).



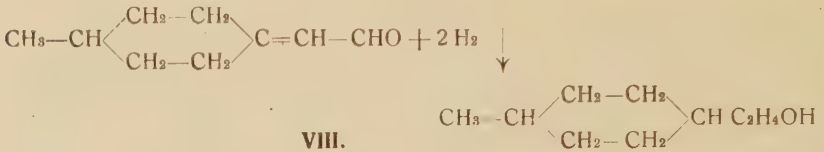
VII.

Der Aldehyd ist einheitlich und konnte durch Semicarbazon und Oxim charakterisiert werden. Er ruft auch beim Schütteln mit fuchsinschwefliger Säure die violett-rote Farbe des Fuchsins wieder hervor und gibt die Farbreaktion von Angeli-Rimini. Die Polarisation dieses Aldehyds weist eine von der des ungesättigsten ganz verschiedene Drehung auf. Während der Letztere z. B. für $[\alpha]_D$ den Wert $-126{,}12^0$ zeigt, dreht der gesättigte Aldehyd um $[\alpha]_D = +26{,}62^0$. Das kommt nicht nur davon her, dass beim Uebergang vom ungesättigten in den gesättigten Aldehyd ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, die aussergewöhnlich starke Drehung des ungesättigten Aldehyds bedarf einer besonderen Begründung. Auch die anderen in unserem Laboratorium untersuchten ungesättigten cyclischen Aldehyde zeigen ein erstaunlich grosses Drehungsvermögen. Besonders auffallend ist die Zunahme desselben beim Uebergang des Acetylencarbinols in den Aldehyd (dasselbe wurde auch beim Aldehyd aus 1-3-Methyl-cyclohexanon und beim Aldehyd aus Menthon beobachtet). Die blosse Einwirkung der Doppelbindung auf ein asymmetrisches Kohlenstoffatom kann

[1]) Helv. XII, 193 (1929).

nicht die alleinige Ursache dieser Erscheinung sein, sondern wir haben es hier mit der sogenannte Allen - Struktur zu tun. Diese Körper können auch ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom in zwei Spiegelbildisomere zerlegt werden, die sich wie zwei enantiomorphe Körper nicht zur Deckung bringen lassen. (Weiteres über diesen Gegenstand wird später noch veröffentlicht werden).

Die Hydrierung des 4-Methyl-1-cyclohexyliden-acetaldehydes vollzieht sich nun in ganz anderer Weise. Sie geht nicht nur weiter, sondern die Reduktion der Aldehyd- zur Alkoholgruppe geht der Reduktion der Doppelbindung wahrscheinlich voraus, so dass es uns nicht gelang, einen gesättigten Aldehyd zu isolieren.



VIII.

Das Hydrierungsprodukt war ein primärer Alkohol und zwar des 4-Methyl-cyclohexyl-1-aetanol (Formel VIII). Er wurde durch seinen Acetylester charakterisiert; er besitzt einen Amylalkohol-artigen Geruch, während sein Ester angenehm nach Birnenblüten duftet.

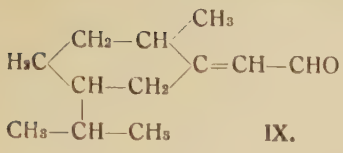
Interessant ist, dass sowohl der Aldehyd aus Cyclohexanon,[1]) wie auch der Aldehyd aus dem 1-3-Methylcyclohexanon, der dem von mir bearbeiteten isomer ist[2]), glatt den gesättigten Körper liefern, ohne dass die Aldehydgruppe angegriffen wird.

Die Konstitution der Aldehyde.

Es galt nun festzustellen, ob die Doppelbindung der ungesättigten Aldehyde extracyclisch (semicyclisch) oder cyclisch, d. h. im Kern befindlich ist. Dazu sollten die Grignardsynthese sowie der oxydative Abbau den nötigen Beweis liefern. Es wurde die Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid durchgeführt in der Erwartung, dass sich hier eine 1. 4-Addition vollziehen würde, wie das in der Arbeit Messmer[3]) der Fall war, wo sich ein neuer Aldehyd gebildet hatte. Diese Reaktion war damals vollkommen beweisend für die Konstitution, da nur bei einer semicyclischen Doppelbindung eine 1.4-Addition möglich ist.

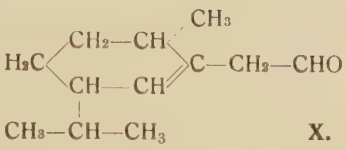
[1]) Rupe, Messmer und Kambli, Helv. XI, 449 (1928).
[2]) Rupe und Natalie Wassilieff, noch in Arbeit befindliche Dissertation.
[3]) a. a. O.

A. Aldehyd aus Tetrahydrocarvon.



IX.

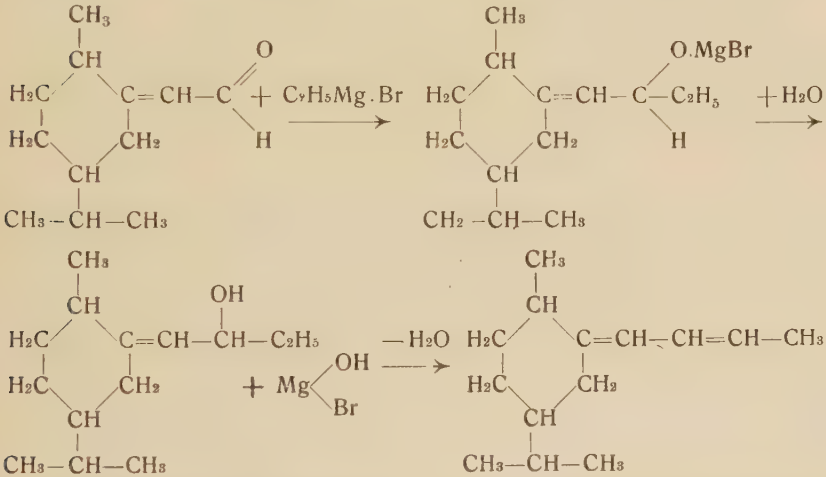
oder



X.

Grignard-Reaktion.

Die Grignard-Reaktion mit Aethylmagnesiumbromid verlief sehr energisch und lieferte als Reaktionsprodukt keineswegs etwa einen neuen Aldehyd, der durch 1.4-Addition entstanden wäre, sondern normaler Weise einen sekundären Alkohol, der durch teilweise Wasserabspaltung als Nebenprodukt noch einen Kohlenwasserstoff ergab:



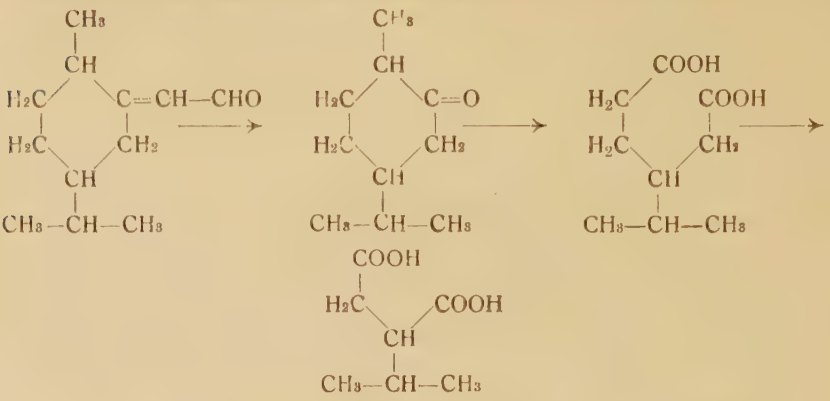
2-Methyl 5-isopropylcyclohexyliden-methylaethylcarbinol.

2-Methyl-5-isopropylcyclohexyliden-buten (2).

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Sie wurde in der Kälte unter Rühren mit 4 %-iger Kaliumpermanganatlösung durchgeführt. Wir konnten feststellen, dass als Zwischenprodukt das Tetrahydrocarvon entsteht, welches dann weiter zur Isopropyladipinsäure und schliesslich noch eine Stufe weiter, zur Isopropylbernsteinsäure oxydiert wird. Letztere konnte durch Analyse und Schmelzpunkt festgelegt werden, während die Isopropyladipinsäure nicht

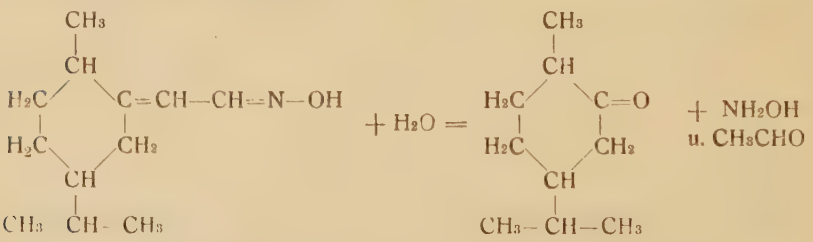
genau charakterisiert werden konnte, da sie nur als öliges Produkt vorlag und nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.



Eine Ketosäure wurde nicht gefunden. Auch dieser oxydative Abbau gab keinen genügenden Aufschluss über die Konstitution des Aldehyds, denn eine intermediär entstandene Ketosäure hätte bei der Permanganat-Oxydation ebenfalls eine Dicarbonsäure liefern können.

Spaltung des Oxims.

Wird das Oxim des Aldehyds mit Oxalsäurelösung gekocht, so wird es nicht in den Aldehyd, sondern in das Keton, das Tetrahydrocarvon[1]) gespalten :



Das Tetrahydrocarvon lieferte das bekannte Semicarbazon und Oxim (Mischschmelzpunkte) und weist die richtige optische Drehung auf : das Vorliegen von reinem Keton ist also ausser Zweifel.

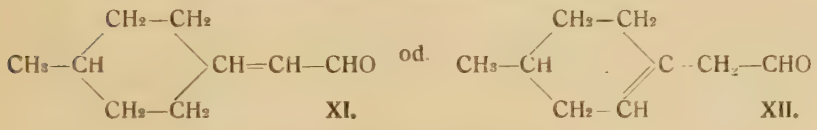
Diese Tatsache liefert nun den eindeutigen Beweis für die Konstitution des Aldehyds nach Formel IX. Eine cyclische Doppelbindung, wie in Formel X, würde eine Oximspaltung in dieser Richtung vollkommen ausschliessen.

[1]) Wurde in der Arbeit Rupe und Gassmann schon erwähnt. Helv. XII, 159 Fussnote (1929).

Ganz analog verlief die Bestimmung der Konstitution bei dem aus Menthon dargestellten ungesättigten Aldehyd. Auch dort führte die Spaltung des Oxims quantitativ zum Menthon zurück und war auch dort der einzige, aber vollkommen sichere Beweis der Konstitution.

Die Frage ist nur, weshalb geben bloss diese beiden Isopropylverbindungen diese eigentümliche Oximspaltung? Diese Frage vermögen wir zunächst nicht zu beantworten. Man könnte annehmen, dass hier vielleicht die Valenzbeanspruchung der Isopropylgruppe in Betracht käme, oder ihr Korrelat, die Hastfestigkeit, allein das würde nur dann der Fall sein, wenn sich dieser Vorgang auf den Aldehyd aus Menthon mit der 1-Stellung der Isopropylgruppe beschränken würde. Da aber der Aldehyd aus Tetrahydrocarvon, bei welchem die Isopropylgruppe in 3-Stellung zur Doppelbindung steht, dieselbe Erscheinung zeigt, so dürfte diese Erklärung nicht stichhaltig sein.

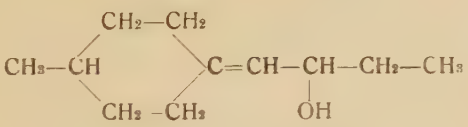
B. Aldehyd aus p-Methylcyclohexanon.



XI. XII.

Grignard-Reaktion.

Die Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf den Aldehyd ergab auch hier keine 1.4-Addition, sondern einen sekundären Alkohol, von dem wir zur Charakterisierung den Acetylester darstellten:



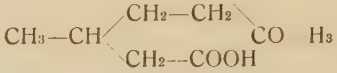
Aber diese Reaktion gibt uns wie im vorhin erwähnten Falle, keinen Aufschluss über die Stellung der Doppelbindung. Da eine Oximspaltung bei diesem Körper wieder normalerweise den Aldehyd zurücklieferte, so blieb uns nur noch die Oxydation zur Konstitutionsbestimmung übrig.

Oxydation mit Ozon.

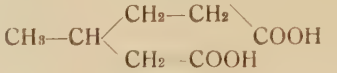
Da es galt, einen möglichst wenig weitgehenden oxydativen Abbau durchzuführen, griffen wir zu einem gelinden Oxydationsmittel, dem Ozon. Zugleich arbeiteten wir in sehr verdünnter

Lösung unter guter Kühlung und erhielten glatt und in guter Ausbeute die β-Methyladipinsäure.

Wir sagten uns nun, dass bei solch gelinder Oxydation im Falle der Formel XII sich eine Ketosäure gebildet hätte von der Formel:



Tatsächlich sind auch solche Ketosäuren schon häufig bei Ozon-Oxydationen isoliert worden.[1]) In unserm Falle entstand jedoch nur die β-Methyladipinsäure:



die sich wahrscheinlich auch über das Keton bildet. Es ist so mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass die Konstitution dieses Aldehydes dem Formelbilde XI entspricht.

Versuche, diese Aldehyde zu synthetischen Arbeiten zu verwenden, z. B. zur Kondensation mit Ketonen, mit Diazomethan usw., schlugen gänzlich fehl. Zwar entstanden gelegentlich mit Ketonen neue Körper, aber es waren immer schmierige, nicht zu reinigende Produkte; Diazomethan reagierte überhaupt nicht.

Nach diesen misslungenen Versuchen, die einen eindeutigen Beweis für das Vorhandensein der Aldehydgruppe geliefert hätten, zweifelten wir eine zeitlang an der Existenz der Aldehyde, zudem Semicarbazone und Oxime ebenso gut mit Ketonen entstehen können und auch anfänglich die Farbreaktionen mangels aldehydfreiem Lösungsmittel auch nicht ganz einwandfrei waren. Aber die Unmöglichkeit der Bildung eines Ketons bei der Synthese eines Körpers mit einer semicyclischen Doppelbindung und die intensiven Farbreaktionen mit dem neu ausprobierten Isopropylalkohol als Lösungsmittel liessen alle Zweifel wieder fallen.[2])

Refraktometrische Bestimmungen.

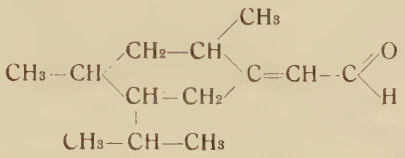
Alle drei hier beschriebenen Aldehyde wurden refraktometrisch untersucht. Der gesättigte Aldehyd aus

[1]) vide Rupe und Briellmann, Helv. V, 767 (1922) und Dissertation. Basel 1921.

[2]) Während der Einreichung dieser Arbeit hat sich das Problem ob Aldehyd oder Keton, bei einigen analogen Arbeiten zu Gunsten des Ketons entschieden. Ferner wurde festgestellt, dass alle Reaktionen am Aldehyde sich als sehr unsicher erweisen. Der eindeutige Beweis für oder gegen einen Aldehyd dürfte nur die synthetische Darstellung des entsprechenden Ketons sein, dessen Eigenschaften und Derivate mit dem vorliegenden vermutlichen Aldehyd verglichen werden könnten. Dieser Beweis soll später noch ausgeführt werden.

Tetrahydrocarvon lieferte keine Exaltation. Die Resultate waren sehr gute, es zeigten sich kaum Abweichungen von den berechneten Werten, ein Zeichen, dass der Aldehyd sehr rein war.

Der ungesättigte Aldehyd zeigt eine relativ geringe positive Exaltation. Es ist dies sehr bemerkenswert, weil bisher ein solches Resultat nicht gefunden wurde.[1]) Eine konjugierte Doppelbindung wie hier:



gäbe eine viel stärkere Exaltation, allerdings liegt hier eine sogenannte « Störung » vor, d. h. benachbarte Alkylgruppen, ferner der Ring selbst beeinflussen die Drehung. Immerhin sollten sich diese Exaltationen nicht zu sehr von denjenigen entfernen, die man erwarten sollte.

Dafür zeigt der Aldehyd aus p-Methylcyclohexanon sehr kräftige Exaltation, die sich den normalen, hier zu erwartenden weitgehend nähern.

Refraktometrische Messungen.

Die Bestimmung der Refraktion wurde durchgeführt beim

1) **2-Methyl-5-osopropyl-cyclohexyliden-1-acetaldehyd :**

$C_{12}H_{20}O$: Mol. Gew. : 180,16 d_4^{20} : 0,9296 t = 20°

C-Linie : 40° 59' n : 1,47809

D-Linie : 41° 24' n : 1,48103

F-Linie : 42° 24' n : 1,48877

	M C	M D	M F	M—M F C
Gefunden :	54,865	55,154	55,910	1,045
Berechnet :	54,678	54,958	55,527	0,949
E. M.	+0,187	+0,196	+0,283	+0,096
E. Σ	0,1038	0,1088	0,1932	10,12%

[1]) Vergl. Dissertation W. Messmer, Basel 1927.

2) **2-Methyl-isopropyl-cyclohexan-1-acetaldehyd :**

$C_{12}H_{22}O$: Mol. Gew. : 182,18 d_4^{20} : 0,9038 t = 20°

C-Linie :	44° 08'	n :	1,45946
D-Linie :	44° 37'	n :	1,46191
F-Linie :	45° 56'	n :	1,46794

	M_C	M_D	M_F	$M_F - M_C$
Gefunden :	55,16	55,42	56,03	0,87
Berechnet :	55,17	55,42	56,03	0,86
E. M.	—0,01	+0,00	+0,00	+0,01
E. %	—0,005	0	0	+0,0116%

3) **4-Methyl-cyclohexyliden-1-acetaldehyd :**

$C_9H_{14}O$: Mol. Gew. : 138,11 d_4^{20} : 0,9430 t = 20°

C-Linie :	40° 47'	n :	1,48102
D-Linie :	41° 06'	n :	1,48277
F-Linie :	41° 33'	n :	1,49168

	M_C	M_D	M_F	$M_F - M_C$
Gefunden :	41,680	41,811	42,467	0,787
Berechnet :	40,885	41,105	41,623	0,138
E. M.	+0,795	+0,706	+0,844	+0,649
E. %	+0,5756	+0,5112	+0,6111	+47,03%

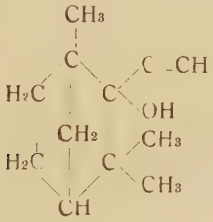
EXPERIMENTELLER TEIL

A. Arbeiten mit Fenchon.

Synthese des Acetylencarbinols.

1-1-3-Trimethyl-2-aethinyl-bicycloheptanol (2)

(Aethinyl-Fenchyl-alkohol)



Diese Verbindung wurde dargestellt durch Kombination der von R. Locquin und W. Sung[1]) gut ausgearbeiteten Methode zur Darstellung solcher Acetylenalkohole mit einer Vorschrift von Wallach[2]) zur Herstellung der Fenchoncarbonsäure.

50 gr. Fenchon, frisch destilliert, werden in einem Dreihalskolben von ca. 1½ Lt. Inhalt in der vierfachen Menge absoluten Aethers gelöst und in einem Eis-Kochsalzgemisch gekühlt. Durch den mittleren Hals des Kolbens wird ein Rührwerk eingeführt, während an den seitlichen Oeffnungen Rückflusskühler, sowie ein Einleitungsrohr für Acetylen, welches bis auf den Grund des Kolbens reicht, angebracht werden.

Vor dem Anbringen des Rückflusskühlers werden noch10 gr. gekörntes Natrium zugegeben, worauf sofort mit dem Einleiten von Acetylen begonnen wird. Das Gas wurde einer Acetylen-Dissous-Bombe entnommen und zur Reinigung durch Kaliumbichromat-, saure Kupfernitrat- und Kaliumhydroxydlösung geleitet und zum Schluss in zwei Chlorcalziumtürmen getrocknet.

[1]) R. Locquin und W. Sung, Bull. Soc. Chim. (1924) T. 35, p. 597.
[2]) Wallach, A. 300, 297.

Während 7—8 Stunden wurde nun ein ziemlich kräftiger Strom Acetylengas durch das Reaktionsgemisch geleitet. Die anfänglich farblose Flüssigkeit begann sich zu trüben und sich gelblich, manchmal bis braun zu färben. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum folgenden Morgen unter Ausschluss von Feuchtigkeit stehen gelassen, dann auf Eis gegossen, mit verd. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit Soda neutralisiert und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destillierte zwischen 87—95° unter 11 mm Druck das Reaktionsprodukt über, während im Kolben noch etwas Harz verblieb.

Da sowohl das evtl. noch unveränderte Fenchon (welches keine Bisulfitverbindung liefert) sowie die sich bei der Einwirkung von Natrium auf Fenchon bildenden Fenchylalkohole und Fenchopinakone nicht durch Destillation von dem gewünschten Acetylencarbinol zu trennen waren, suchten wir über das Silbersalz unser Ziel zu erreichen.

Darstellung des Silbersalzes.

Zur Fällung der Silberverbindung verwandten wir 0,1 n Silbernitratlösung, der gerade soviel Ammoniak zugesetzt wurde, dass der sich anfänglich bildende Niederschlag wieder auflöste. Man löste nun das Reaktionsprodukt in der 5-fachen Menge Aethylalkohol, gab vorsichtig die Silbernitratlösung hinzu, wobei dafür gesorgt werden muss, dass die Silberverbindung noch nicht ausfällt, was durch Zufügen von Alkohol geschehen kann. Durch langsamen und vorsichtigen Zusatz von Wasser erhält man einen flockigen, gut filtrierbaren Niederschlag. Zum Absaugen wurde mit Vorteil ein Glasfilter verwendet. Das getrocknete Silbersalz, in eine Flamme gebracht, zerknistert gefahrlos.

3,735 mgr. Subst. gaben 6,897 mgr. CO_2 und 2,125 mgr. H_2O

$C_{12}H_{17}O.Ag$: Ber. C = 50,52%, H = 6,02%,
Gef. C = 50,36%, H = 6,36%

Zersetzung des Silbersalzes.

20 gr. des Silbersalzes werden mit ca. 20 gr. Ammoniumrhodanid (also mit einem Ueberschuss über die aequivalente Menge) in etwas Wasser emulgiert und das reine Acetylencarbinol mit Wasserdampf, der gleichzeitig die Zersetzung bewirkt, übergetrieben. Der reine Acetylenalkohol siedet unter 12 mm Druck bei 89°. Er hat einen dem Fenchon ähnlichen Geruch. Leider sind die Drehwerte des Körpers sehr gering.

Polarisation :

in Substanz Rohr = 0,5 dm t = 20° d_4^{20} = 0,9792

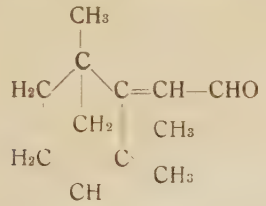
Linie :	C	Ca	D	Hg	Cu	F
A. E [1])	6563	6162	5893	5460.7	5105,6	4861
α	—0,57	—0,49	—0,37	—0,04	+0,45	+0,93
$[\alpha]$	—1,16	—1,00	—0,76	—0,08	+0,92	+2,00

Was die Ausbeute bei der Darstellung des Acetylencarbinols betrifft, so ist sie äusserst schlecht, da sich die Nebereaktionen leichter vollziehen als die Acetylenanlagerung. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 8—10 %, oft auch weniger (vgl. Einleitung).

Umlagerung des Acetylencarbinols zum Aldehyd.

1-1-3-Trimethyl-bicycloheptyliden-acetaldehyd (2)

(Fenchyliden-acetaldehyd)



Die Umlagerung erfolgt mittels 70 %-iger Ameisensäure in der Wärme. Man löst 10 gr. des Acetylencarbinols in 70 gr. der technischen, verdünnten Ameisensäure und erwärmt, bis eine spontane Reaktion auftritt, die ohne weitere Wärmezufuhr einige Zeit andauert ; die Lösung färbt sich dabei braun bis tief schwarz. Sowie das Sieden etwas nachlässt, erwärmt man noch eine Stunde. Zwecks Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, die aetherische Lösung mit Soda neutralisiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Umlagerung verläuft fast quantitativ, nach der Destillation hinterbleibt nur wenig Harz.

Der Aldehyd siedet unter 10 mm Druck zwischen 121—123° und hat einen campherartigen Geruch.

0,1446 gr. Subst. gaben 0,8070 gr. CO_2 und 0,1334 gr. H_2O

$C_{12}H_{18}O$: Ber. C = 80,83 %, H = 10,18 %

Gef. C = 80,70 %, H = 10,32 %

[1]) Der Einfachheit halber wird in den nachfolgenden Polarisationstabellen auf die Wiederholung der Wällenlängen in A. E. verzichtet und nur die diesen Werten entsprechenden Linien angeführt.

Semicarbazon des Aldehydes aus Fenchon.

Für die Analyse wurde der Aldehyd über das Semicarbazon gereinigt. Es wurden 5 gr. des Aldehydes unter Verwendung von 3,5 gr. Semicarbazid-Chlorhydrat (ber. 2.8 gr.) und 3,0 gr. Kaliumacetat (ber. 2.7 gr.) in das Semicarbazon verwandelt. Beim Umkristallisieren schied es sich aus Methylalkohol in kleinen, weissen Nädelchen ab, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen.

0,1192 gr. Substanz gaben 18,85 ccm N_2 (732 mm, 15°)
$C_{13}H_{21}ON_3$: Ber. N = 17,88 %, Gef. N = 18,05 %

Zur Reingewinnung des Aldehydes wird das Semicarbazon mit Oxalsäure zersetzt, nachdem evtl. Verunreinigungen vorher durch Wasserdampf entfernt worden sind.

Oxim des Aldehydes aus Fenchon.

1 gr. des Aldehydes wurde mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 0.5 gr. Hydroxylamin-Chlorhydrat (ber. 0.8 gr.) versetzt und in Alkohol gelöst. Durch Zugabe von verdünnter Natronlauge setzt man das Hydroxylamin in Freiheit und lässt das Ganze über Nacht stehen. Durch Verdünnen mit Wasser bildete sich eine Collophonium-artige Masse, welche trotz verschiedener Versuche nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Nachweis des Aldehydes.

Dieser Aldehyd liefert sehr schön die üblichen Reaktionen zum Nachweis von Aldehyden, so z. B. mit Angeli-Rimini-Reagens (Tolylhydroxamsäure) und mit fuchsinschwefliger Säure. Als Lösungsmittel gelangte in beiden Versuchen Isopropylalkohol zur Verwendung, der für sich selbst ohne Aldhyd (im Gegensatz zu gew. Aethylalkohol) keine Färbung liefert.

B. Arbeiten mit Tetrahydrocarvon.

Darstellung des Tetrahydrocarvons.

Die Darstellung des Tetrahydrocarvons wurde bereits von Ed. Kambli[1]) durchgeführt und beschrieben. Da ich grössere Mengen als Ausgangsmaterial für meine Arbeit darzustellen hatte, wurden ca. 250—300 gr. in der zehnfachen Menge 75 %-igen Alkohols mit ca. 150 gr. Nickelkatalysator in 3—4 Stunden hydriert. Es ist dies geradezu ein Schulbeispiel für eine katalytische Hydrierung.

Synthese des Acetylencarbinols.

2-Methyl-5-Isopropyl-1-aethinyl-cyclohexanol.

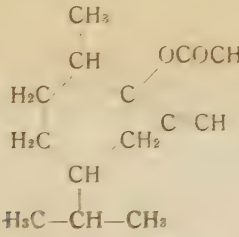
Auch diese Synthese wurde von Ed. Kambli[1]) schon ausgeführt. Es erwies sich aber als zweckmässig, seine Methode etwas

[1]) H. Rupe und Ed. Kambli, A. 459, 210.

abzuändern. An Stelle des absoluten Aethers gelangte absolutes Benzol zur Verwendung und, statt gekühlt, wurde im Verlauf der Operation bis zum leichten Sieden des Benzols erwärmt. Gearbeitet wurde folgendermassen: In einen Dreihalskolben von 1½ Liter Inhalt, mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehen, wurden 30 gr. (ber. 26 gr.) feingemahlenes Natriumamid und ca. 300 Benzol (absol) verbracht. Dazu wurden unter Rühren 100 gr. Tetrahydrocarvon, verdünnt mit absol. Benzol, zugetropft. Die Flüsigkeit erwärmt sich etwas, beginnt sich gelb zu färben und entwickelt stark Ammoniak. Ist alles Keton zugetropft, so beginnt man mit Erwärmen, steigert bis zum Sieden des Benzols und lässt das Reaktionsgemisch noch 3—4 Stunden in ruhigem Sieden. Nach dem Erkalten wird in eine weithalsige Flasche umgegossen und wie beim Fenchonacetylencarbinol weiterverarbeitet (siehe oben). Es ergaben sich auf diese Weise sehr reine Produkte von einer Ausbeute von ca. 80%. Siedepunkt unter 9 mm Druck 104°.

Die Eigenschaften dieses Acetylencarbinols waren die schon von Kambli gefundenen.

Darstellung des Acetylesters.



20 gr. Acetylencarbinol werden in einem Rundkolben von ca. 200 ccm Inhalt und mit Rückflusskühler verschen in 12 gr. (1½ Mol) Pyridin gelöst. Hierzu lässt man unter stetigem Umschütteln 12 gr. (1½ Mol) Acetylchlorid zutropfen, wobei sich das Gemisch unter Rosafärbung und Abscheidung von Pyridinchlorhydrat stark erwärmt. Man lässt bis zum folgenden Tage stehen, erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Schliesslich giesst man auf Eis, aethert aus und behandelt zur Entfernung des überschüssigen Pyridins zwei- bis dreimal abwechslungsweise mit Soda und verdünnter Salzsäure. Nach einem kleinen Vorlauf, der noch unverändertes Carbinol enthält, destilliert unter 9 mm Druck bei 112—113° der süsslich riechende Ester über.

5,070 mgr. Subst. gaben 14.005 mgr. CO_2 und 4.707 mgr. H_2O

$C_{11}H_{22}O_2$: Ber. C = 75,62 %, H = 9,98 %

Gef. C = 75,32 %, H = 10,39 %

Darstellung des Butyrylesters.

Der Buttersäureester wird auf gleiche Weise dargestellt wie der eben beschriebene Acetylester. 20 gr. Acetylencarbinol wurden in 15 gr. (1½ Mol) Pyridin gelöst und dazu 18 gr. Butyrylchlorid gegeben. Letzteres wurde aus Buttersäure und Thionylchlorid dargestellt. Der Ester siedet unter 9 mm Druck zwischen 139—140°. Der Geruch erinnert immer noch etwas an Buttersäure, ist aber bedeutend angenehmer. Die Substanz konnte trotz mehrmaliger Destillation nicht analysenrein erhalten werden; sie enthielt immer noch Spuren von Buttersäure.

Darstellung des Benzoylesters.

Der Benzoylester wurde durch Auflösen von 20 gr. Acetylencarbinol in 13 gr. Pyridin und Hinzutropfen von 25 gr. Benzoylchlorid dargestellt. Der aetherische Auszug gab nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein bräunliches, dickflüssiges Produkt, welches sich bei der Destillation zwischen 140—180° zersetzte und teils Benzoesäure, teils ein höher siedendes Oel, einen Kohlenwasserstoff lieferte.

Umlagerung des Acetylencarbinols in einen Aldehyd.

2-Methyl-5-Isopropyl-cyclohexyliden-1-acetaldehyd.

Diese Umlagerung wurde in kleinerem Masstabe schon von Ed. Kambli[1]) ausgeführt. Er verwandte dazu die technische 87 %-ige Ameisensäure. Es hat sich nun durch wiederholte Erfahrungen gezeigt, dass es viel vorteilhafter ist, mit einer nur 70 %-igen Ameisensäure zu arbeiten, da sich die Ausbeute durch Verringerung der Harzbildung erheblich steigerte.[2])

50 gr. Acetylencarbinol werden in der siebenfachen Menge 70 %-iger Ameisensäure gelöst und unter guter Rückflusskühlung erhitzt. Die Lösung verfärbt sich nach und nach braun bis schwarz und unter gleichzeitigem, spontanem Aufschäumen des Reaktionsgemisches vollzieht sich die Umlagerung ohne weitere Wärmezufuhr von selbst. Zum Schluss wird noch eine Stunde in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Neutralisieren, Ausäthern und Trocknen liefert die Destillation unter 9 mm Druck den von Kambli schon beschriebenen und optisch untersuchten Aldehyd vom Sdp. 114—116°. Die Ausbeute beträgt bei dieser Arbeitsmethode durchschnittlich 85—90 % vom Carbinol.

[1]) Dissertation Basel 1927 (Rupe und Kambli).
[2]) Eine Säure von dieser Stärke erhält man durch Vermischen von 5 Teilen Ameisensäure von 86 % mit 1 Teil Wasser.

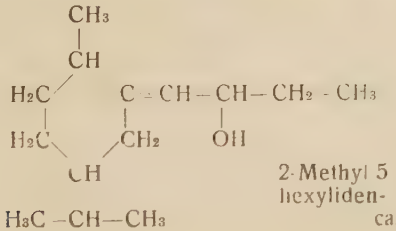
Spaltung des Oxim es des Aldehydes.

10 gr. Aldehyd wurden zu einer Lösung von 5 gr. (ber. 4 gr.) Hydroxylaminchorhydrat in Pyridin hinzugefügt und unter zeitweisem Umschütteln unter Rückfluss auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt. Darauf lässt man bis zum folgenden Tage stehen, giesst dann in Wasser, aethert aus und wäscht den Auszug zur Entfernung des Pyridins abwechslungsweise mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung; schliesslich wird mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destilliert im Vakuum unter 10 mm das Oxim zwischen 150—153° als farbloses, dickflüssiges Oel über, welches trotz wiederholten Versuchen nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte (Darstellung und Analysen siehe Diss. Kambli).

8 gr. des Oximes wurden mit konzentrierter wässriger Oxalsäurelösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben ¾ Stunden zum Sieden erhitzt. Die flüchtigen Anteile werden daraufhin mit Wasserdampf von der Oxalsäure getrennt und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels liess schon der typische Geruch erkennen, dass sich, nicht wie zu erwarten gewesen wäre, wieder der Aldehyd gebildet hatte, sondern das Keton, also Tetrahydrocarvon und zwar quantitativ (6,1 gr., ber. 6,3 gr.). Um noch den chemischen Beweis zu erbringen, wurde von dem erhaltenen Produkt ein Semicarbazon angesetzt, das ebenfalls quantitativ (8,1 gr., ber. 8,2 gr.) ausfiel und den Smp. 172° hatte. Der Mischschmelzpunkt mit einem Semicarbazon aus Tetrahydrocarvon von anderer Darstellungsweise zeigte keine Depression. Einen weiteren Beweis lieferte die optische Untersuchung des Spaltproduktes. Die Polarisation ergab einen abgelesenen Winkel $\alpha_D = -10.13°$.

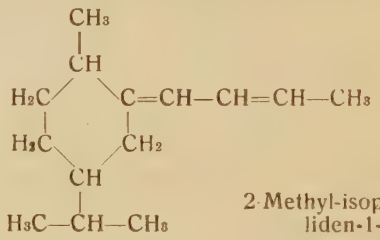
Das reine Tetrahydrocarvon besitzt einen solchen von $\alpha_D = -11,30°$, während der Aldehyd einen bedeutend grösseren Drehungswinkel, nämlich $\alpha_D = -58,62°$ aufweist. Es unterliegt keinem Zweifel, dass das durch Spaltung erhaltene Produkt Tetrahydrocarvon ist, welches durch die verschiedene Behandlung oder Spuren von Verunreinigungen seine optische Konstante etwas verändert hat. Dies ist ja eine bekannte Erscheinung.

Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf den Aldehyd.



2-Methyl 5 Isopropylcyclo hexyliden- -methyl-aethyl-carbinol.

30 gr. Aldehyd (= 1/6 Mol) werden aus einem Tropftrichter zu der berechneten Menge Aethylmagnesiumbromid (dargestellt aus 8,1 gr. Magnesium (= 1/3 Mol) und 36,32 gr. Aethylbromid (= 1/3 Mol) in 150 ccm absol. Aether, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befinden, zugetropft. Bei langsamem Zutropfen ist eine Kühlung nicht notwendig; man beobachtet bei jedem einzelnen Tropfen eine Reaktion. Nach 12-stündigem Stehen wird noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann vorsichtig auf Eis gegossen, mit Ammoniumchloridlösung zersetzt und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgedampft und das Rohprodukt im Vakuum unter 11 mm Druck destilliert. Während der Destillation zeigt sich eine Wasserabspaltung, die sich deutlich durch Auftreten von Wassertropfen bemerkbar macht. Es wurde deshalb nicht fraktioniert, sondern alles Destillat aufgefangen und nochmals getrocknet. Eine Portion wurde mit Semicarbazidchlorhydrat versetzt, um einen eventl. neu entstandenen Aldehyd nachzuweisen. Der Versuch fiel jedoch negativ aus, was das Vorhandensein eines Aldehyds ausschloss. Um nun den sekundären Alkohol vom Kohlenwasserstoff (das Produkt der Wasserabspaltung) trennen zu können, wurde mit einem Ueberschuss von feingeschnittenem Natriummetall versetzt. Es bildete sich das Natriumalkoholat und durch zweimaliges Wiederholen dieser Operation konnte durch Destillation der reine Kohlenwasserstoff abgetrennt werden. Derselbe destillierte im Vakuum unter 12 mm Druck zwischen 108—109° über, als dünnes, farbloses Oel von terpenartigem Geruch.



2-Methyl-isopropyl-cyclohexyliden-1-buten (2).

0,2016 gr. Subst. gaben 0,6455 gr. CO_2 und 0,2273 gr. H_2O

$C_{14}H_{24}$: Ber. C = 87,42%, H = 12,58%,
Gef. C = 87,32%, H = 12,61%.

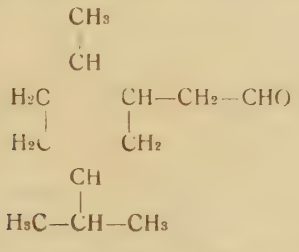
Nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs wurde das Natriumalkoholat zuerst mit Aethylalkohol, dann mit verd. Salzsäure zersetzt und der sekundäre Alkohol nach üblicher Aufarbeitung im Vakuum unter 12 mm Druck bei 112° destilliert.

0,1575 gr. Subst. gaben 0,4625 gr. CO_2 und 0,1768 gr. H_2O

$C_{14}H_{26}O$: Ber. C = 79,92%, H = 12,47%,
Gef. C = 80,09%, H = 12,61%.

Katalytische Reduktion zum hydrierten Aldehyd.

2-Methyl-5-Isopropyl-cyclohexan-1-acetaldehyd.



20 gr. Aldehyd werden in 200 gr. 75%-igem Alkohol gelöst und mit 20 gr. Nickelkatalysator in einer 2-Literflasche auf der Schüttelmaschine mit Wasserstoff geschüttelt. Nach etwa 2½ bis 3 Stunden war die erforderliche Menge, d. h. 1 Mol Wasserstoff (= 2,5 Ltr. H_2) aufgenommen; eine Weiterhydrierung konnte daraufhin nicht bemerkt werden. Mit Wasserdampf wurde zunächst der Alkohol entfernt und darauf das Hydrierungsprodukt. Das im Alkohol mit überdestillierte Produkt wurde unter Verwendung des Birektifikators vom Alkohol getrennt, mit der Hauptmenge vereinigt, ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum unter 12 mm bei 105—107° (unter 9 mm bei 103—104°) destilliert. Dieser Aldehyd ist eine farblose, im Gegensatz zum unhydrierten Aldehyd angenehm riechende Flüssigkeit. Für polarimetrische wie analytische Zwecke wurde der Aldehyd über das Semicarbazon gereinigt (siehe weiter unten).

3,370 mgr. Subst. gaben 9,73 mgr. CO_2 und 3,72 mgr. H_2O

$C_{12}H_{22}O$: Ber. C = 79,04%, H = 12,12%,

Gef. C = 78,75%, H = 12,35%.

Polarisation:

in Substanz 0,5-dm-Rohr, $t = 20°$ $d_4^{20} = 0,9038$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+ 8,33	+ 10,25	+ 12,03	+ 15,77	+ 20,32	+ 24,86
$[\alpha]$	+ 17,77	+ 22,68	+ 26,62	+ 34,69	+ 44,97	+ 55,01

Für Polarisation und Analyse wurde eine Portion von 20 gr. Rohaldehyd in das Semicarbazon verwandelt. Zu dem Aldehyd wurde eine konzentrierte wässrige Lösung von 12 gr. (ber. 11,09 gr.) Semicarbazidchlorhydrat zugefügt und durch Zusatz der gerade nötigen Menge Alkohol gelöst. Darauf fügt man noch 11 gr. (ber. 10,7 gr.) Kaliumacetat hinzu, lässt die Lösung über Nacht stehen und

giesst am folgenden Tage in Wasser. Das weisse, abgeschiedene Produkt wurde abgesogen, gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert; man erhält kleine Kristalldrusen von weissen Nadeln, die bei 178,5° schmelzen.

0,1002 gr. Substanz gaben 15,4 ccm. N_2 (b = 738 mm, t = 15°)
$C_{13}H_{25}O.N_3$: Ber. N = 17,56 %, Gef. N = 17,54 %.

Um den reinen Aldehyd zu erhalten, wurde das Semicarbazon mit Oxalsäure zersetzt.

Oxim des hydrierten Aldehydes.

Aus 5 gr. Rohaldehyd wurde in der bereits oben beschriebenen Weise mit 2,2 gr. (ber. 1,9 gr.) Hydroxylaminchlorhydrat in Pyridin das Oxim dargestellt. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es schöne Nadeln, die bei 87° unter Zersetzung schmelzen. Eine Spaltung dieses Oxims liefert wieder den Aldehyd zurück, gab also kein Tetrahydrocarvon.

Nachweis des hydrierten Aldehydes.

Auch dieser hydrierte Aldehyd zeigt sehr schön die Angeli-Rimini-Reaktion sowie den Aldehydnachweis mit fuchsinschwefliger Säure. Es wurde wieder mit Vorteil als indifferentes, mit diesen Reagentien nicht reagierendes Lösungsmittel der Isopropylalkohol verwendet.

Oxydation des Aldehyds mit Kaliumpermanganat.

20 gr. des 2-Methyl-5-Isopropylcyclohexylidenacetaldehydes wurden in einem grossen Stutzen von ca. 7 Liter in etwas Sodalösung emulgiert. Unter gutem Rühren und Eiskühlung wurde durch Zutropfen von 4%-iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert, bis durch eine Tüpfelprobe das Ende der Oxydation erkannt werden konnte, d. h. die violette Farbe bestehen blieb. Das überschüsige Permanganat wurde durch Hinzufügen von Alkohol beseitigt, die grosse Flüssigkeitsmenge auf dem Wasserbade auf ein geringeres Volumen eingedampft und vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden durch Wasserdampfdestillation entfernt, während evtl. entstandene Säuren in der Sodalösung als Natriumsalze zurückblieben. Im Wasserdampf-flüchtigen Teil, der nur sehr gering war, konnte mittels Semicarbazon das Vorhandensein von Tetrahydrocarvon festgestellt werden, was darauf schliessen lässt, dass die Oxydation über die Stufe des Ausgangsketons geht. Der hinterbleibende alkalische Anteil wurde noch etwas eingedampft und dann mit verdünnter Mineralsäure angesäuert, wobei sich das Oxydationsprodukt als dunkelbraunes Oel abscheidet. Ausgeäthert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert, lieferte das Rohprodukt hauptsächlich zwei Fraktionen. Ein unter 12 mm Druck bei 165° siedendes gelbliches Oel, das nach

einigem Stehen auskristallisierte und nach der Umkristallisation aus einem Benzin-Benzolgemisch den Smp. 114° hatte; ferner eine zweite Fraktion, die zwischen 180 bis 190° überging als dickflüssiges, nicht kristallisierendes Oel. Wie die Analyse ergab, war die feste Säure die schon in der Literatur bekannte Isopropylbernsteinsäure vom Smp. 114—118°.

4,370 mgr. Subst. gaben 8,355 mgr. CO_2 und 2,980 mgr. H_2O

$C_7H_{12}O_4$: Ber. C = 52,50 %, H = 7,56 %,

Gef. C = 52,14 %, H = 7,63 %.

Das innerhalb von 10° siedende ölige Produkt konnte trotz mehrfacher Versuche nicht gereinigt und kristallisiert werden. Es wurde deshalb von einer Analyse abgesehen. Vermutlich ist es die β-Isopropyladipinsäure, die in der Literatur auch als schwer kristallisierbar und als Oxydationsprodukt des Tetrahydrocarvons bekannt ist.

Versuche, diese Aldehyde zu Synthesen zu verwenden.

Es wurde versucht, den Aldehyd aus Tetrahydrocarvon mit Aeton und Acetophenon zu kondensieren. Als Kondensationsmittel wurde sowohl als 1 bis 5 %-ige Natronlauge, als auch Barytwasser verwendet. Aber immer erhielt man den Aldehyd unverändert wieder zurück.

Eine Kondensation, die sich sonst bei den meisten Aldehyden glänzend vollzieht, ist die mit Malonsäure. In Gegenwart von etwas Piperidin kondensiert sich Malonsäure leicht mit Aldehyden in Pyridinlösung zu α-ungesättigten Säuren.[1]) Sogar beim Kochen der Lösung auf dem Wasserbade konnte man mit dem vorliegenden Aldehyd keine Kondensation erreichen. Die Kochdauer wurde bis auf sechs Stunden gesteigert, jedoch erfolglos. Vergleichsversuche mit Benzaldehyd ergaben beim blossen Zusammenbringen der Komponenten lebhafte Kohlensäureentwicklung.

Weitere Versuche wurden mit β-Naphtylamin und Brenztraubensäure durchgeführt. Die Kondensation dieser beiden Stoffe in alkoholischer Lösung mit einem Aldehyd liefert die β-Naphtocinchoninsäurederivate. Der Vergleichsversuch mit Citral[2]) vollzog sich in der gewünschten Art und Weise, während die Kondensation mit den vorliegenden (hydrierten und unhydrierten) Aldehyden erfolglos verlief. Es bildete sich immer die α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure, die auch ohne Hinzufügen eines Aldehydes, durch teilweise Zersetzung des Lösungsalkohols zu Aldehyd entsteht.

[1]) Dutt, C. 1925 II (1852) und Sahey Cuha Siccar, C. 1928 I (1407).
[2]) Döbner, B. 27, 2026.

Versuche mit Diazomethan.

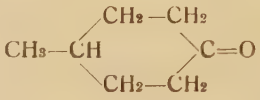
Zuletzt versuchten wir noch eine Reaktion mit Diazomethan zu vollziehen nach der Gleichung :

$$R—CHO + N_2CH_2 = R—CO_3 + N_2$$

wonach sich hier ein Keton hätte bilden müssen (es gibt hier allerdings gelegentlich Ausnahmen[1]).

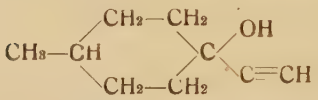
Das Diazomethan wurde nach einer Vorschrift von Pechmann[2]), später nach einer neueren Methode von Staudinger und Kupfer[3]) dargestellt. Beim Zusammenbringen der aetherischen Diazomethanlösung mit dem Aldehyd zeigte sich nicht die geringste Stickstoffentwicklung, die bei Vergleichsversuchen mit Benzaldehyd aufs heftigste eintrat. Auch nach mehrtägigem Stehen ergab die Aufarbeitung immer wieder den Ausgangsaldehyd.

C. Arbeiten mit p-Methylcyclohexanon.



Darstellung des Acetylencarbinols.

4-Methyl-1-aethinylcyclohexanol.



Wir benützten das technische, durch die Firma Poulenc Frères dargestellte p-Methylcyclohexanon, das jeweils vor der Synthese über seine schön kristallisierende Bisulfitverbindung[4]) gereinigt wurde. Die Synthese selbst wurde folgendermassen durchgeführt :

In einer 2-Literflasche, mit gut wirkendem Rührer und seitlichem Ansatz mit Tropftrichter versehen, werden 20 gr. (ber. 17 gr.) feingemahlenes[5]) Natriumamid in etwa 150 gr. absolutem Aether aufgeschlemmt. Unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalzgemisch und heftigem Rühren werden nun 50 gr. p-Methylcyclohexanon zugetropft. Die Flüssigkeit beginnt sich langsam milchig zu trüben, wobei sich reichlich Ammoniak entwickelt. Die Reaktion lässt man nun weiter gehen. Am vorteilhaftesten ist es, wenn man sie am

[1]) C. 1928 I 2824.
[2]) Pechmann, B. 27, 1888 und B. 28, 856.
[3]) Staudinger und Kupfer, B. 45, 505.
[4]) A. 295, 186.
[5]) Das Natriumamid wurde jeweils am Vorabend in absol. Benzol in eine Kugelmühle verbracht und über Nacht zerkleinert.

frühen Vormittag beginnt und sie bis in den Nachmittag andauern lässt. Man unterlässt auch weitere Kühlung, so dass das Ende der Reaktion bei etwas höherer Temperatur rascher und vollständiger erreicht wird. Hierauf wird nun das Rühren unterbrochen und unter Vermeidung jeglichen Feuchtigkeitszutritts der Rühraufsatz gegen das Einleitungsrohr für Acetylen ausgetauscht. Man evakuiert die Flasche kurze Zeit, um noch vorhandenes Ammoniak zu entfernen und bringt sie mit etwas Unterbruch auf die Schüttelmaschine, wo unter Schütteln zuerst vorsichtig, später rascher Acetylen eingeleitet wird. Das Gas wurde ohne Reinigung direkt einer Acetylen-Dissous-Bombe entnommen. Die Aufnahme des Acetylens vollzieht sich in den ersten Minuten, worauf man das Reaktionsgemisch noch eine Stunde unter Druck auf der Schüttelmaschine stehen lässt. Früheren Erfahrungen gehorchend, wurde der Druck über Nacht auf 10 mm Quecksilber ausgeglichen, um ein Zerbersten der Flasche zu vermeiden. Am folgenden Tage wird die Lösung, welche eine gelbliche Farbe angenommen hat und teilweise gelatineartig dick geworden ist (je nach der Menge des sich nebenher bildenden Glykols) in einem grossen Scheidetrichter mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Das Produkt enthält nun noch je nach dem Verlauf der Synthese eine gewisse Menge Ausgangsmaterial, welches nicht in Reaktion getreten ist. Die aetherische Lösung wird in einer Flasche mit Bisulfitlösung 1 bis 2 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt, wobei sich das unveränderte Keton in Form seiner Bilsufitverbindung ausscheidet, es kann so leicht abgenutscht und mit Aether nachgewaschen werden. Die aetherische Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, nach einigem Stehen das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand destilliert. Die Destillation liefert ein schon ziemlich reines Produkt, das unter 11 mm Druck den Siedepunkt 80° besitzt. Wird die Temperatur gesteigert, so geht zwischen 185—190° das Glykol über, von dem weiter unten noch die Rede sein wird.

Der reine, über das Silbersalz gereinigte Acetylenalkohol siedet im Vakuum unter 10 mm Druck zwischen 73—75°. In der Kälte erstarrt er zu langen, spiessigen Nadeln von fuseligem Geruch, welche bei 20° schmelzen.

0,0957 gr. Subst. gaben 0,2742 gr. CO_2 und 0,0876 gr. H_2O

$C_9H_{14}O$: Ber. C = 78,20 %, H = 10,22 %,
Gef. C = 78,14 %, H = 10,24 %.

Darstellung des Silbersalzes.

Man stellt sich aus 14 gr. (ber. 12,3 gr.) Silbernitrat eine möglichst konzentrierte Lösung dar und versetzt mit Ammoniak, so dass sich der anfänglich gebildete Niederschlag gerade wieder auflöst. Diese ammoniakalische Sibernitratlösung fügt man nun zur Lösung

von 10 gr. Acetylencarbinol in 100 ccm Alkohol, wobei das Silbersalz in dickflockiger, gut filtrierbarer Form ausfällt. Es wird durch einen Glastiegel abgenutscht, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Es ist etwas rötlich gefärbt und zerknistert, in eine Flamme gebracht, gefahrlos. Um daraus den reinen Acetylenalkohol zu gewinnen, wird mit Ammoniumrhodanid gekocht und das flüchtige Carbinol mit Wasserdampf übergetrieben, während das Silber als Komplexsalz zurückbleibt.

Bildung des γ-Glycols.

Di-(p methylcyclohexanol)-acetylen.

Wie schon oben erwähnt wurde, bildet sich als Nebenprodukt bei der Synthese des teriären Acetylencarbinols unter dem Einfluss von Natriumamid ein Glycol, das je nach den Versuchsbedingungen in erheblicher Menge auftreten kann. Es kristallisiert, wenn in grösserer Menge gebildet, schon bei der Zersetzung des Synthesenproduktes im Scheidetrichter aus. Bei der Destillation bildet es die Fraktion, die im Vakuum unter 11 mm Druck zwischen 185—190° übergeht. Vorteilhafter ist es aber, nachdem die niedrigere Fraktion, welche das Acetylencarbinol enthält, abdestilliert ist, den noch flüssigen Rückstand in einen Wurstkolben umzugiessen und aus diesem das Glycol zu destillieren. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es feine Nädelchen vom Smp. 155°, die pelzartig miteinander verwachsen sind.

4,030 mgr. Subst. gaben 11,38 mgr. CO_2 und 3,77 mgr. H_2O
0,0640 gr. Subst. gaben 0,1802 gr. CO_2 und 0,0582 gr. H_2O

$CH_{16}H_{26}O_2$: Ber. = 76,73 %, H = 10,47 %,
Gef. C = 77,03 %, H = 10,46 %,
C = 76,80 %, H = 10,19 %.

Darstellung des Glycoldiacetylesters.

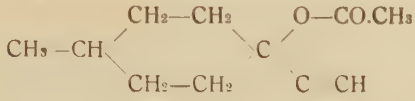
Ein Teil des Glycols wird mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze voll geschmolzenem Natriumacetat in einem Kolben 2 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Sodalösung neutralisiert, ausgeäthert, mit Wasser nachgewaschen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt siedet im Vakuum unter einem Druck von 11 mm zwischen 186—187° und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer gelblichen Kristallmasse. Aus Alkohol umkristallisiert,

bildet das Acetat schöne grosse, trikline, wasserklare Kristalle vom Smp. 57°.

4,11 mgr. Subst. gaben 10,83 mgr. CO_2 und 3,217 mgr. H_2O

$C_{20}H_{30}O_4$: Ber. C = 71,80 %, H = 9,04 %,
Gef. C = 71,88 %, H = 8,76 %.

Darstellung des Acetylesters des Acetylencarbinols.

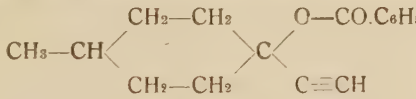


10 gr. Acetylencarbinol werden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze voll geschmolzenem Natriumacetat unter Rückfluss etwa 2 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Soda neutralisiert, ausgeäthert, mit Wasser nachgewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation unter vermindertem Druck liefert eine erste Fraktion bei 95°, aus noch unverändertem Carbinol bestehend, während zwischen 100 bis 101° unter 13 mm der Ester überdestillierte. Er besitzt einen eukalyptusartigen Geruch und enthält, wie die Analysen zeigten, immer noch etwas Carbinol, welches trotz mehrfachem Destillieren des geringen Siedepunktunterschiedes wegen schwer zu trennen war.

3,355 mgr. Subst. gaben 9,08 mgr. CO_2 und 2,85 mgr. H_2O,

$C_{11}H_{16}O_2$: Ber. C = 73,28 %, H = 8,96 %,
Gef. C = 73,82 %, H = 9,50 %.

Darstellung des Benzoylesters des Acetylencarbinols.



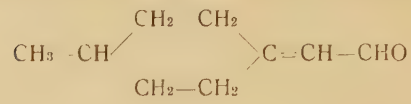
10 gr. Acetylencarbinol werden in 9 gr. Pyridin (ber. 8,6) gelöst und tropfenweise mit 15 gr. Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich allmählich rot, während sich gleichzeitig das Pyridinchlorhydrat auszuscheiden beginnt. Man lässt über Nacht stehen, erhitzt am folgenden Tage noch etwas unter Rückfluss und giesst dann das Reaktionsgemisch in Wasser. Nun wird ausgeäthert, mit Wasser, verd. Salzsäure und Sodalösung gewaschen und schliesslich mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation im Vakuum unter 11 mm Druck liefert zwischen 175—176° ein dickflüssiges Oel, das in der Vorlage schon fest wird. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol liefert es schöne Kristalle vom Smp. 77°.

4,54 mgr. Subst. gaben 13,02 mgr. CO_2 und 3,01 mgr. H_2O

$C_{15}H_{18}O_2$: Ber. C = 78,21%, H = 7,88%,
Gef. C = 78,29%, H = 7,42%.

Umlagerung des Acetylencarbinols in den Aldehyd.

4-Methyl-cyclohexyliden-1-acetaldehyd.



30 gr. Acetylencarbinol wurden in 200 gr. einer verdünnten Ameisensäure von 71% (hergestellt aus 5 Teilen technischer Ameisensäure und 1 Teil Wasser) in einem 1½ Liter-Kolben unter Rückfluss erwärmt. Das Carbinol löst sich anfangs nicht in der verdünnten Ameisensäure, sondern erst im Verlauf der Reaktion, während der Umlagerung. Die spontane Reaktion, welche bei allen diesen Umlagerungen beobachtet werden konnte, tritt auch hier sehr heftig auf, das Gemisch siedet ohne äussere Erwärmung bis zu einer Viertelstunde weiter. Man kocht dann noch eine Stunde, lässt erkalten, sättigt mit Kochsalz, ätherт gut aus und neutralisiert mit Sodalösung, wenn nötig, uner Eiskühlung, damit sich der niedrigsiedende Aldehyd nicht verflüchtigt. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Lösung wird nach dem Verjagen des Aethers destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf, der noch Spuren von Carbinol enthält, ging unter 11 mm Druck zwischen 90—91° der Aldehyd über. Zur Analyse wurde er über das Semicarbazon gereinigt. Sein Sdp. unter 11 mm Druck beträgt dann 86—87°. Der Aldehyd bildet eine Flüssigkeit von feinem, rosenartigem Duft. Die Ausbeuten betrugen im Durchschnitt 90—95% vom Acetylencarbinol.

3,355 mgr. Subst. gaben 9,500 mgr. CO_2 und 3,173 mgr. H_2O

$C_9H_{14}O$: Ber. C = 77,20%, H = 10,22%,
Gef. C = 77,22%, H = 10,58%.

Semicarbazon des Aldehyds.

10 gr. Aldehyd wurden mit 8 gr. (ber. 7,3 gr.) Semicarbazidchlorhydrat und 7,5 gr. (ber. 7,1 gr.) Kaliumacetat in der üblichen Weise in das Semicarbazon verwandelt. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es schöne, lichtbrechende Kriställchen vom Smp. 209°.

3,79 mgr. Subst. gaben 0,700 ccm N_2 (b=719 mm, t=19,2°),

$C_{10}H_{17}O.N_3$: Ber. N = 21,53%, Gef. N = 21,38%.

Oxim des Aldehyds.

10 gr. Aldehyd wurden zu einer Lösung von 6 gr. (ber. 5 gr.) Hydroxylaminchlorhydrat in Pyridin gefügt und unter zeitweisem Umschütteln in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch bis zum anderen Tage stehen gelassen und auf Eis gegossen. Das zuerst ölig ausfallende Oxim erstarrte nach zweitägigem Stehen

im Eisschrank zu feinen Kristallen. Durch Umkristallisation aus Alkohol gelang es die letzten Spuren von Pyridin zu entfernen und ein in schönen Nädelchen kristalisierendes Oxim vom Smp. 112° zu erhalten.

4,245 mgr. Substanz gaben 0,3508 ccm N_2 (b = 719 mm, t = 21°),

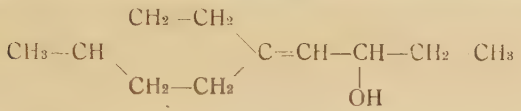
$C_9H_{15}O.N$: Ber. N = 9,14 %, Gef. N = 9,08 %.

Zersetzung des Oximes.

Das Oxim des p-Methyl-cyclohexyliden-acetaldehyds liefert nach der hydrolytischen Spaltung normaler Weise wieder den Aldehyd zurück und nicht das Keton.

Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf den Aldehyd.

4-Methyl-cyclohexyliden-1-methyl-aethylcarbinol.



Zu einer Lösung von Aethylmagnesiumbromid, dargestellt aus 5,3 gr. (1½ Teilen) Magnesium und 23,7 gr. Aethylbromid in ca. 150 ccm Aether werden tropfenweise 20 gr. Aldehyd gebracht. Da sich die Mischung bis zum Sieden des Aethers erwärmt, wird der Kolben mit Wasser gekühlt. Nach zwölfstündigem Stehen wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, nach dem Erkalten unter Eiskühlung mit Ammoniumchloridlösung zersetzt und aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt destillierte im Vakuum unter 11 mm Druck nach geringem Vorlauf zwischen 84—87° über. Der Versuch, ein Semicarbazon dieser Fraktion herzustellen, gelang nicht, ein Zeichen, dass kein neuer Aldehyd vorlag, d. h. keine 1.4-Addition eingetreten war. Das Reaktionsprodukt besteht einheitlich aus einem sekundären Alkohol, der, über seinen Aethylester gereinigt, unter 11 mm zwischen 76—77° überdestillierte und einen angenehmen, anisartigen Geruch besass.

4,795 mgr. Subst. gaben 14,145 mgr. CO_2 und 5,112 mgr. H_2O,

$C_{11}H_{20}O$: Ber. C = 78,50 %, H = 11,99 %,

Gef. C = 78,62 %, H = 11,93 %.

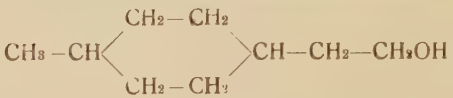
Acetylester des sekundären Alkohols.

5 gr. des sekundären Alkohols wurden in der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat unter Rückfluss zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Sodalösung neutralisiert, ausgeäthert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt destillierte unter 11 mm Druck zwischen 84—85° über und besitzt wie der Alkohol anisartigen Geruch, der aber beim Ester

noch viel feiner ausgeprägt ist. Wegen der geringen Siedepunktdifferenz zwischen Alkohol und Ester konnte letzterer nicht analysenrein erhalten werden.

Katalytische Hydrierung des Aldehyds.

4-Methyl-cyclohexyl-aethylalkohol.



20 gr. Aldehyd wurden in der fünffachen Menge 75 %-igen Aethylalkohols gelöst und in Gegenwart von 15 gr. Nickelkatalysator unter Schütteln hydriert. Die Aufnahme des Wasserstoffs vollzog sich so rapid, dass sich das Reaktionsgemisch stark erwärmte und die erforderliche Menge von 3,2 Litern Wasserstoff schon nach 10 Minuten aufgenommen war. Die Hydrierung kam hier jedoch nicht zum Stillstand, sondern ging im gleichen Tempo weiter, bis genau die doppelte Menge (= 6,5 Liter) verbracht worden war. Das heisst also, nicht nur die Doppelbindung wurde gesättigt, sondern auch die Aldehydgruppe wurde angegriffen, zur Alkoholgruppe reduziert. Die Aufarbeitung geschah folgendermassen: Die Lösung wurde durch Abnutschen vom Katalysator getrennt und letzterer mit Alkohol gut nachgewaschen. Mit Hilfe eines Birektifikators wurde der Alkohol abgetrennt, das Hydrierungsprodukt aus dem Rückstand ausgeäthert und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum unter10 mm Druck destilliert. Das Produkt ging zwischen 84—88° über. Die gesamte Menge (18,5 gr.) wurde mit einem Viertel der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat versetzt, um evtl. noch vorhandenen Aldehyd nachzuweisen. Es entstand eine sehr kleine Menge, die tatsächlich durch Schmelzpunkt als nicht hydrierter Ausgangsaldehyd identifiziert werden konnte. Eine nochmalige Vakuumdestillation unter 9 mm Druck ergab den Sdp. 85°. Der Alkohol besitzt einen amylalkoholartigen Geruch.

3,610 mgr. Subst. gaben 10,05 mgr. CO_2 und 4,005 mgr. H_2O,

$C_9H_{18}O$: Ber. C = 75,98 %, H = 12,76 %'

Gef. C = 75,92 %, H = 12,42 %.

Es wurde durch Variieren der Versuchsbedingungen versucht, den Aldehyd zu erhalten, d. h. die Reduktion so zu leiten, dass nur die Doppelbindung hydriert wird. So wurde z. B. in wässriger Suspension mit nur 5 gr. Katalysator hydriert. Die Reduktion vollzog sich wohl bedeutend langsamer, ging aber trotzdem ohne jeglichen Unterbruch weiter, bis wiederum 2 Mol Wasserstoff verbraucht worden waren. Als Endprodukt erschien bei der Aufar-

beitung wieder der primäre Alkohol und etwas unveränderter Ausgangsaldehyd. Als wir die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol H_2 unterbrachen, fanden wir als Reaktionsprodukt einesteils den primären Alkohol, andernteils den unveränderten Ausgangsaldehyd. Es gelang uns nicht, den hydrierten Aldehyd zu fassen, weil sich die Sättigung der Doppelbindung wie die Reduktion der Aldehydgruppe gleichzeitig vollzieht.

Acetylester des primären Alkohols (Hydrierungsprodukt).

5 gr. des Alkohols wurden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat unter Rückfluss zwei Stunden lang gekocht. Nach der schon oben beschriebenen Aufarbeitung destillierte der Ester im Vakuum unter 11 mm bei 90° über. Farbloses Öl vom Geruch der Birnenblüten.

3,97 mgr. Subst. gaben 10,39 mgr. CO_2 und 3,84 mgr. H_2O.

$C_{11}H_{20}O_2$: Ber. C = 71,68 %, H = 10,94 %,
Gef. C = 71,42 %, H = 10,82 %.

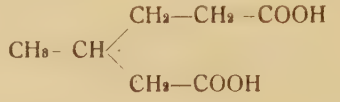
Auch bei dem p-Methyl-cyclohexyliden-acetaldehyd schlugen, wie bei den Aldehyden aus Tetrahydrocarvon, alle Versuche, ihn mit Ketonen usw. zu kondensieren, fehl.

Oxydation des Aldehyds.

Die Oxydation des Aldehyds erfolgte mittels Ozon. 10 gr. Aldehyd wurden in 100 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in einer Waschflasche mit eingeschliffenem Stopfen und Einleitungsrohr an den Ozonapparat angeschlossen. Das Ozon wurde in einer Siemens'schen Ozonröhre, worin getrockneter Sauerstoff stillen elektrischen Entladungen ausgesetzt wird, dargestellt.

Man leitet nun ca. 10 Stunden lang ozonisierten Sauerstoff durch die Aldehydlösung (pro Gramm rechnet man einstündiges Durchleiten bei langsam perlendem Ozonstrom) und beobachtet bald eine Gelbfärbung. Die anfangs klare Lösung scheidet sich in zwei Schichten, eine untere, fast farblose und eine obere, gelbe, das sich bildende Ozonid. Nach beendeter Prozedur wird das Ganze vorsichtig auf Eis gegossen, wobei sich das Ozonid in weissen Flocken ausschied. Um dasselbe zu zersetzen, genügt ein einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Mit Soda wird nun alkalisch gemacht und zur Vertreibung des Tetachlorkohlenstoffs mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure beginnt sich schon ein Produkt auszukristallisieren, welches abgenutscht, auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen aus einem Benzin-Benzolgemisch umkristallisiert wurde. Es ist ein schwach gelbliches Pulver vom Smp. 88°. Der Versuch, eine etlv. enstan-

dene Ketosäure mit Semicabazid zu fassen, schlug fehl. Der ölige Teil wurde im Vakuum unter 10 mm bei 198° destilliert, er begann jedoch sofort in der Vorlage auszukristallisieren und ergab nach der Umkristallisation denselben Smp. von 88°. Es unterlag also keinem Zweifel, dass es sich um das gleiche Produkt handelt. Schmelzpunkt wie Analyse ergaben, dass hier die bereits bekannte β -Methyl-Adipinsäure (inaktive Form) vorliegt :



0,1478 gr. Subst. gaben 0,2844 gr. CO_2 und 0,097 gr. H_2O,

$C_7H_{12}O_4$: Ber. C = 52,50 %, H = 7,56 %,
Gef. C = 52,48 %, H = 7,55 %.

Zusammenstellung der Resultate.

A. **Arbeiten mit Fenchon:**

1. 1-1-3-Trimethyl-2-aethinyl-bicycloheptanol (2) (Aethinyl-Fenchylalkohol)
   a) Silbersalz
   b) Polarisation
2. 1-1-3-Trimethyl-bicyclohexyliden-acetaldehyd (2) (Fenchylidenacetaldehyd)
   a) Oxim
   b) Semicarbazon

B. **Arbeiten mit Tetrahydrocarvon:**

3. 2-Methyl-5-isopropyl-1-aethinyl- cyclohexanol (auch v. Kambli)
   a) Acetylester
   b) Butyrylester
   c) Benzoylester
4. 2-Methyl-5-isopropyl-cylohexyliden-acetaldehyd (ebenfalls von Kambli)
   a) Spaltung des Oxims
   b) Refraktionsbestimmung
5. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-methyl-aethylcarbinol (Grignrad von 4.)
6. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexyliden-buten (2) Grignard von 4.)
7. 2-Methyl-5-isopropyl-cyclohexan (1) acetaldehyd (durch katalytische Hydrierung von 4.)
   a) Oxim
   b) Semicarbazon
   c) Refraktometrische Bestimmung
   d) Polarisation
8. Oxydation von 4. : Isopropylbernsteinsäure
9. Beweis der Einheitlichkeit von 4. durch das Semicarbazon
10. Kondensationsversuche mit 4.

C. **Arbeiten mit p-Methylcyclohexanon:**

11. 4-Methyl-1-aethinyl-cyclohexanol
    a) Silbersalz
    b) Acetylester
    c) Benzoylester
12. Di-(p-Methyl-cyclohexanol)-acetylen: γ-Glycol
    a) Diacetylester
13. 4-Methyl-cyclohexyliden-1-acetaldehyd
    a) Oxim
    b) Semicarbazon
    c) Refraktometrische Bestimmung
    d) Spaltung des Oxims
14. 4-Methyl-cyclohexyliden-1-methyl-aethyl-carbinol (durch Grignard mit 13)
    a) Acetylester
15. 4-Methyl-cyclohexyl-1-aethanol
    a) Acetylester
16. Oxydation von 13): β-Methyladipinsäure.

Curriculum vitae.

Ich, Fritz Kuenzy, wurde am 7. Oktober 1904 in Basel geboren, als Sohn des Fritz Kuenzy, Bankprokurist, und der Clementine geb. Kübler.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, dann das untere Gymnasium und die obere Realschule, an der ich im Herst 1923 das Reifezeugnis erhielt.

Ich widmete mich darauf dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Seit dem Herbst 1923 arbeitete ich im Laboratorium für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und trat nach dem ersten Vorexamen im Sommersemester 1926 in die organische Abteilung über. Im Wintersemester 1926/27 wurde ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe für die Hauptvorlesung. Im Frühjahr 1927 bestand ich das zweite Vorexamen und verbrachte das Sommersemester 1927 an der organischen Abteilung der Universität Genf, wo ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Pictet einige kleinere Arbeiten ausführte. Im Winter begann ich dann unter Leitung von Herrn Prof. Rupe in Basel die vorliegende Arbeit, welche im Frühjahr 1929 ihren Abschluss fand.

Im Oktober 1927 bestand ich das Teilexamen in physikalischer Chemie bei Prof. Dr. A. L. Bernoulli, im Mai 1928 dasjenige in Physik bei Prof. Dr. A. Hagenbach und im Juli dasjenige in Mineralogie bei Prof. Dr. M. Reinhard.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Bürki, Fr. Fichter, Emde, A. Hagenbach, A. Janner, K. Nef, P. Ruggli, H. Rupe, M. Reinhard, A. Schmid, O. Spiess, L. Zehnder und H. Zickendraht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen, insbesondere aber Herrn Prof. H. Rupe für seine mannigfaltigen Ratschläge und Anregungen während meiner Studienzeit.